

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing</b> (day/month/year) 13 March 2001 (13.03.01)	
<b>International application No.</b> PCT/DE00/01775	<b>Applicant's or agent's file reference</b> PCT 99/010
<b>International filing date</b> (day/month/year) 31 May 2000 (31.05.00)	<b>Priority date</b> (day/month/year) 02 July 1999 (02.07.99)
<b>Applicant</b> SCHELLENBERG, Jürgen	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
 18 January 2001 (18.01.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Antonia Muller Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--



**Translation**

PATENT COOPERATION TREATY

**PCT**

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference PCT 99/010	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/DE00/01775	International filing date (day/month/year) 31 May 2000 (31.05.00)	Priority date (day/month/year) 02 July 1999 (02.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 12/04		
Applicant BUNA SOW LEUNA OLEFINVERBUND GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.  
  
☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 6 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 18 January 2001 (18.01.01)	Date of completion of this report 22 June 2001 (22.06.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE00/01775

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

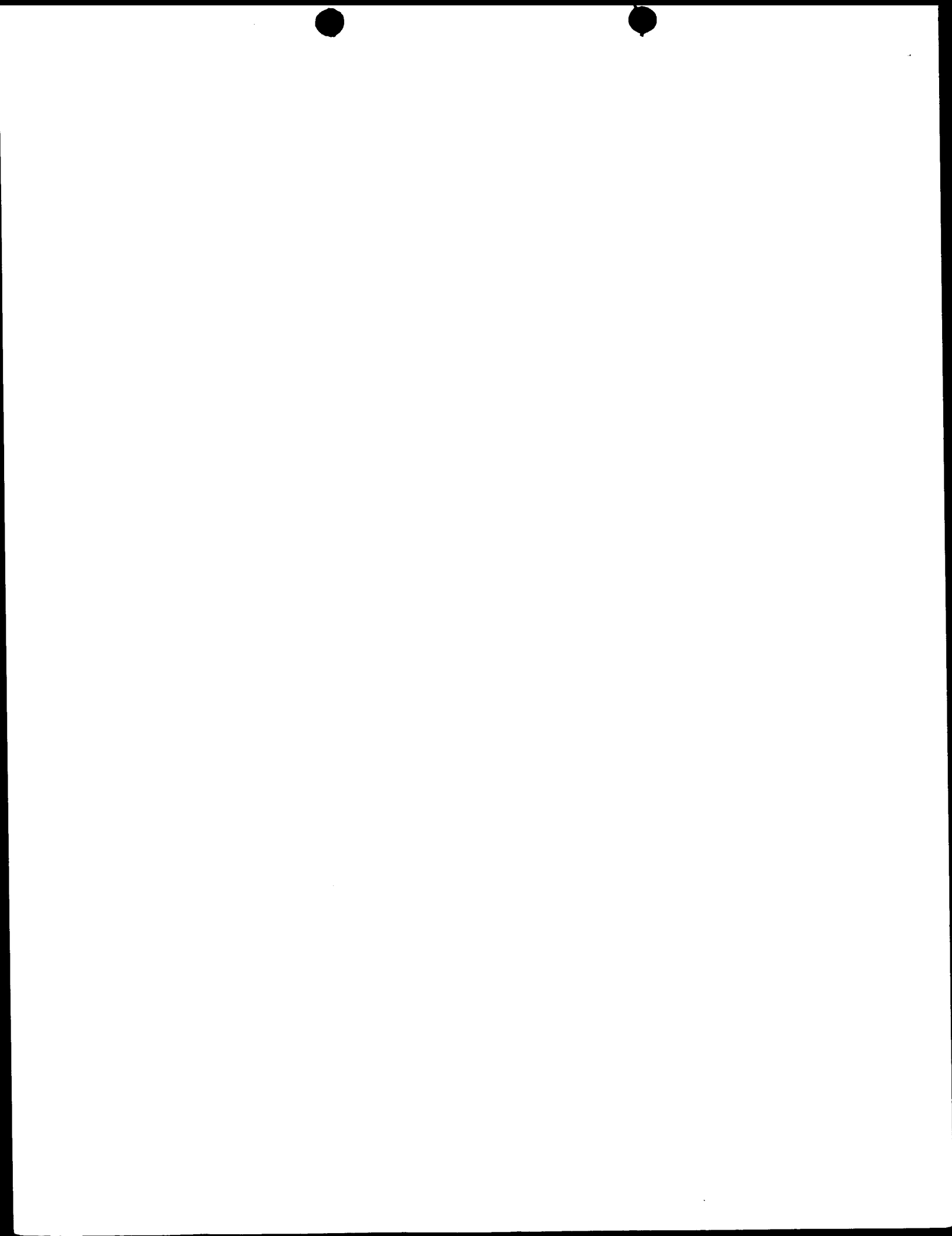
- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description. pages 1-13, as originally filed.  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand.  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. 1-20, filed with the letter of 31 May 2001 (31.05.2001),  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims. Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings. sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-20	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-20	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-20	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

1. The subject matter of the present claims is novel and inventive over the documents cited in the search report (PCT Article 33(2) and (3)). Only metal complex compounds with fluorinated carboxylate ligands are mentioned in documents WO-A-97/07141 (1) and WO-A-98/36004 (2) but the catalytic composition according to the application is not.

The present application addresses the basic problem of making available catalytic compositions based on fluorine-containing metal-complex compounds that have high polymerization activity and lead to syndiotactic polystyrenes that can be processed with conventional processing machines (page 2, second paragraph). None of the above-cited documents suggests the claimed combination for solving this problem. Moreover, comparative examples show that metal-complex compounds without the fluorinated carboxylate group or catalytic compositions without the alumino-organic compound b) lead to unfavorable results with respect to catalytic activity and molar weight.





**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.

PCT/DE 00/01775

2. Industrial applicability (PCT Article 33(4)):  
obvious.



**VIII. Certain observations on the international application**

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. According to Claim 1, the metal M in the metal-complex compound (I) can be a metal of the fourth subgroup, preferably Ti or a lanthanide metal. In the examples, however, only titanium is used as M. Among other things, the applicant showed in the examples and comparative examples that even minimal changes to the ligands prevent solution of the present problem. Under these conditions, it is neither probable nor credible that any metal of the fourth subgroup or the lanthanides can be used to solve the problem across the entire breadth of the claim (PCT Article (6)).

The suggestion in Claim 1 that "preferably Ti" be used for M in no way delimits the scope of the claim.



# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 26 JUN 2001



WIPO PCT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts PCT 99/010	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/01775	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 31/05/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 02/07/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08F12/04		
Anmelder BUNA SOW LEUNA OLEFINVERBUND GMBH et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  
Diese Anlagen umfassen insgesamt 6 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 18/01/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 22.06.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Simmerl, R Tel. Nr. +49 89 2399 8515 



**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-13                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-20                      eingegangen am                      07/06/2001    mit Schreiben vom                      31/05/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,                      Seiten:
- ☐ Ansprüche,                      Nr.:
- ☐ Zeichnungen,                      Blatt:





# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/01775

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-20
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-20
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-20
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen  
**siehe Beiblatt**

## VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:  
**siehe Beiblatt**



**Zu Abschnitt V.:**

1. Der Gegenstand der vorliegenden Ansprüche ist neu und erfinderisch gegenüber den im Recherchenbericht zitierten Dokumenten (Art. 33(2) und (3) PCT). Metallkomplexverbindungen mit fluorierten Carboxylatliganden sind nur in den Dokumenten (1), WO-A-9 707 141 und (2), WO-A-9 836 004 erwähnt, nicht jedoch die anmeldungsgemäße Katalysatorzusammensetzung.

Die der vorliegenden Anmeldung zugrunde liegende Aufgabe war es, Katalysatorzusammensetzungen auf Basis von fluorhaltigen Metallkomplexverbindungen bereitzustellen, die hohe Polymerisationsaktivität aufweisen und zu syndiotaktischen Polystyrolen führen, die mit den herkömmlichen Verarbeitungsmaschinen verarbeitbar sind (Seite 2, zweiter Absatz). Keines der oben zitierten Dokumente legt zur Lösung dieser Aufgabe die anspruchsgemäße Kombination nahe. Es wird außerdem durch Vergleichsbeispiele gezeigt, daß Metallkomplexverbindungen ohne den fluorierten Carboxylatrest bzw. Katalysatorzusammensetzungen ohne die aluminiumorganische Verbindung b) zu ungünstigen Ergebnissen hinsichtlich Katalysatoraktivität und Molgewicht führen.

2. Gewerbliche Anwendbarkeit (Art. 33(4) PCT): gegeben

**Zu Abschnitt VIII.:**

1. Nach Anspruch 1 kann das Metall M in der Metallkomplexverbindung (I) ein Metall der vierten Nebengruppe, vorzugsweise Ti, oder ein Lanthanidenmetall sein. In den Beispielen wird jedoch für M nur Titan verwendet. Von der Anmelderin wurde in den Beispielen und Vergleichsbeispielen unter anderem gezeigt, daß selbst geringfügige Änderungen der Liganden die Lösung der vorliegenden Aufgabe verhindern. Unter diesen Umständen ist es weder wahrscheinlich noch glaubhaft, daß zur Lösung der Aufgabe über die volle Breite des Anspruches, beliebige Metalle der vierten Nebengruppe oder der Lanthaniden eingesetzt werden können (Art. 6 PCT).

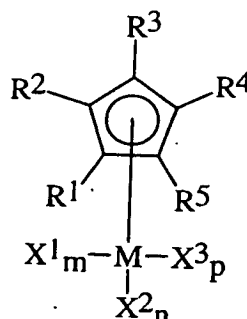
Der Hinweis in Anspruch 1, daß für M "vorzugsweise Ti" verwendet wird, schränkt den Umfang des Anspruchs in keiner Weise ein.



## Patentansprüche

1. Katalysatorzusammensetzung zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren auf der Grundlage von fluorhaltigen Metallkomplexverbindungen, enthaltend

a) mindestens eine Metallkomplexverbindung der allgemeinen Formel (I)



(I)

wobei

M

ein Metall der vierten Nebengruppe oder der Lanthaniden des Periodensystems der Elemente, vorzugsweise Ti,

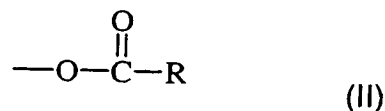
$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$  gleich oder unterschiedlich ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Arylgruppe, eine Aralkylgruppe, eine Alkylarylgruppe, eine Arylalkenylgruppe oder eine Gruppe der Struktur  $-\text{OR}$ ,  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{PR}_2$ ,  $-\text{SR}$  oder  $-\text{BR}_3$  mit R gleich oder unterschiedlich analog zu  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^5$  mit einer Zahl der Kohlenstoffatome je Rest von 1 bis 25, wobei ein oder mehrere Reste  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^5$  zu einem oder mehreren Ringsystemen zusammengeschlossen sein können,

$\text{X}^1, \text{X}^2, \text{X}^3$

Wasserstoff, Chlor, eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Arylgruppe, eine Aralkyl-



gruppe, eine Alkylarylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Aryloxygruppe mit einer Zahl der Kohlenstoffatome je Rest von 1 bis 15 und mindestens eine Gruppe der allgemeinen Formel (II)



mit

R als Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Arylgruppe, Aralkylgruppe, Alkylarylgruppe, Alkoxygruppe, Aryloxygruppe mit einer Zahl der Kohlenstoffatome je Rest von 1 bis 15, wobei die Reste der Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  gleich oder unterschiedlich sein können und mindestens eine Gruppe der Formel (II) zusätzlich mindestens ein Fluoratom anstelle eines mit einem Kohlenstoffatom verbundenen Wasserstoffatoms enthält, darstellt und

m, n, p gleich 0, 1, 2 oder 3 sein können und die Summe aus m, n und p gleich 1, 2 oder 3 ist,

und die auch in dimerer Form vorliegen kann,

b) mindestens eine aluminiumorganische Verbindung der allgemeinen Formel (III)



mit

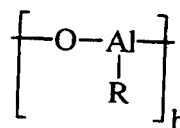
R als Alkylgruppe, Cycloalkylgruppe, Arylgruppe, Alkylarylgruppe, Aralkylgruppe oder Alkenylgruppe mit einer Zahl der Kohlenstoffatome je Rest von 2 bis 12,  
Y als Wasserstoff, Halogen oder Alkoxygruppe,





a als ganze Zahl von 1 bis 3 und

c) mindestens ein Alumoxan der verallgemeinerten Strukturformel (IV)



(IV)

wobei

- R gleiche oder verschiedene Alkylgruppen, Arylgruppen, Arylalkylgruppen, Alkylarylgruppen, Alkoxygruppen oder Aryloxygruppen mit einer Zahl der Kohlenstoffatome je Rest von 1 bis 10, wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Fluoratome substituiert sein können, und
- b eine ganze Zahl von 2 bis 30 bedeutet.

2. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis der aluminiumorganischen Verbindungen zu den Metallkomplexverbindungen im Bereich von 0,5 bis 300 liegt.
3. Katalysatorzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis der Alumoxane zu den Metallkomplexverbindungen 5 bis 1000 beträgt.
4. Katalysatorzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend als zum Metall koordinierte  $\eta^5$ -Cyclopentadienylgruppe der Metallkomplexverbindung die Cyclopentadienylgruppe, die Pentamethylcyclopentadienylgruppe, die Indenylgruppe, die Tetrahydroindenylgruppe, die Fluorenylgruppe oder die Tetrahydrofluorenylgruppe.
5. Katalysatorzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend als zum Metall koordinierte  $\eta^5$ -Cyclopentadienylgruppe der Metallkomplexverbindung die Octahydrofluorenylgruppe.



6. Katalysatorzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 5, enthaltend als Gruppe der allgemeinen Formel (II) der Metallkomplexverbindung die Trifluoracetatgruppe.
7. Katalysatorzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 5, enthaltend als Gruppe der allgemeinen Formel (II) der Metallkomplexverbindung die Pentafluorbenzoatgruppe.
8. Katalysatorzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als aluminiumorganische Verbindung der allgemeinen Formel (III) eine solche verwendet wird, bei der a einen Wert von 3 besitzt.
9. Katalysatorzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als aluminiumorganische Verbindung der allgemeinen Formel (III) Triisobutylaluminium Verwendung findet.
10. Katalysatorzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Alumoxan der verallgemeinerten Strukturformel (IV) teilweise oder vollständig durch eine oder mehrere organische Borverbindungen substituiert ist.
11. Katalysatorzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Alumoxan der verallgemeinerten Strukturformel (IV) ein Methylalumoxan eingesetzt wird.
12. Verfahren zur Herstellung der in Anspruch 1 genannten Katalysatorzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der in Anspruch 1 genannten Komponenten in umgekehrter Reihenfolge stattfindet.



13. Verwendung der in Anspruch 1 genannten Katalysatorzusammensetzung zur Herstellung von Polymeren und Copolymeren, insbesondere von syndiotaktischen Styrolpolymeren.
14. Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren in Gegenwart der in Anspruch 1 genannten Katalysatorzusammensetzung bei einem Molverhältnis von Monomeren zu Metallkomplexverbindungen der allgemeinen Formel (I) von 20 bis 1 000 000, vorzugsweise von 30 000 bis 800 000 und bei Temperaturen von 20 °C bis 130 °C, vorzugsweise von 40 °C bis 100 °C, polymerisiert werden.
15. Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomer Styrol eingesetzt wird.
16. Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren nach den Ansprüchen 14 und 15, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere substituierte Styrole verwendet werden.
17. Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren nach den Ansprüchen 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß andere Vinylmonomere als Comonomere Verwendung finden.
18. Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren nach den Ansprüchen 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß Styrol und p-Methylstyrol als Monomere eingesetzt werden.
19. Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren nach den Ansprüchen 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich bezüglich der Metallkomplexverbindungen als Donatoren wirksame Substanzen zugesetzt werden.



20. Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren nach den Ansprüchen 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß als Donatoren wirksame Substanzen Phenylsilan oder Octylsilan zugesetzt werden.





# PCT

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>PCT 99/010</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/DE 00/ 01775</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>31/05/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>02/07/1999</b>
Anmelder <b>BUNA SOW LEUNA OLEFINVERBUND GMBH et al.</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

### 1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

### 4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

### 5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

### 6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.







## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 36004 A (GREVE HEINZ HERMANN ; ENGEHAUSEN RUEDIGER (DE); SCHOLZ VOLKER (DE);) 20. August 1998 (1998-08-20) Ansprüche 1,2,5,6 ----	1,4,10, 11
A	EP 0 776 908 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 4. Juni 1997 (1997-06-04) Ansprüche 1-12 ----	1-21
A	EP 0 675 139 A (IDEMITSU KOSAN CO) 4. Oktober 1995 (1995-10-04) Ansprüche 1-10 -----	1-21



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT 00/01775

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9707141	A	27-02-1997	EP 0857179 A	12-08-1998
EP 0867454	A	30-09-1998	US 6075102 A	13-06-2000
			WO 9721738 A	19-06-1997
WO 9836004	A	20-08-1998	DE 19706027 A	20-08-1998
			DE 19706026 A	20-08-1998
			DE 19706025 A	20-08-1998
			AU 6495998 A	08-09-1998
			EP 0960144 A	01-12-1999
EP 0776908	A	04-06-1997	US 5756416 A	26-05-1998
			AU 713389 B	02-12-1999
			AU 7401596 A	05-06-1997
			BR 9605727 A	25-08-1998
			CA 2191381 A	29-05-1997
			JP 9309909 A	02-12-1997
			US 6028151 A	22-02-2000
EP 0675139	A	04-10-1995	DE 69505293 D	19-11-1998
			DE 69505293 T	11-03-1999
			JP 7316215 A	05-12-1995
			US 5596055 A	21-01-1997





(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
11. Januar 2001 (11.01.2001)

PCT

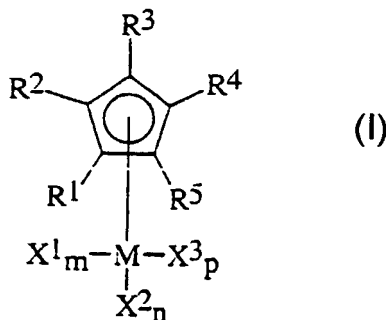
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/02447 A2**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 12/00 (72) Erfinder; und  
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/01775 (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHELLENBERG,  
Jürgen [DE/DE]; Wilhelm-von-Klewitz-Str. 7, D-06132  
Halle (DE).  
(22) Internationales Anmeldedatum: 31. Mai 2000 (31.05.2000) (74) Anwalt: BUNA SOW LEUNA OLEFINVERBUND  
GMBH; Postfach 1163, D-06201 Merseburg (DE).  
(25) Einreichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): CA, CN, IN, JP, KR,  
MX, US.  
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).  
(30) Angaben zur Priorität: 199 30 706.7 2. Juli 1999 (02.07.1999) DE  
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): BUNA SOW LEUNA OLEFINVERBUND GMBH  
[DE/DE]; D-06258 Schkopau (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CATALYST COMPOSITION AND METHOD FOR THE PRODUCTION OF SYNDIOTACTIC STYROLE POLYMERS

(54) Bezeichnung: KATALYSATORZUSAMMENSETZUNG UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SYNDIOTAKTISCHEN STYROLPOLYMEREN



(57) Abstract: The invention relates to a catalyst composition for the production of syndiotactic styrole polymers based on fluorine-containing metal complex compounds, a method for the production of said catalyst composition and to a method for the production of syndiotactic styrole polymers using said catalyst for molded bodies, for instance, by extrusion, injection molding or thermoforming, in non-reinforced and fiber-reinforced form. According to the invention, the catalyst composition for the production of syndiotactic styrole polymers based on fluorine-containing metal complex compounds contains: a) at least one metal complex composition of general formula (I); b) at least one aluminum organic compound and c) at least one alumoxane.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Katalysatorzusammensetzung zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren auf der Grundlage von fluorhaltigen Metallkomplexverbindungen, ein Verfahren zur Herstellung dieser Katalysatorzusammensetzung, sowie ein Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren unter Verwendung dieser Katalysatorzusammensetzung für die Fertigung von Formkörpern beispielsweise durch Extrusion, Spritzgießen oder Thermoformen sowohl in unverstärkter als auch in faserverstärkter Form. Erfindungsgemäss enthält die Katalysatorzusammensetzung zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren auf der Grundlage von fluorhaltigen Metallkomplexverbindungen a) mindestens eine Metallkomplexverbindung der allgemeinen Formel (I) und b) mindestens eine aluminiumorganische Verbindung und c) mindestens ein Alumoxan.

WO 01/02447 A2



**Veröffentlicht:**

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

## **Katalysatorzusammensetzung und Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren**

Die Erfindung betrifft eine Katalysatorzusammensetzung zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren auf der Grundlage von fluorhaltigen Metallkomplexverbindungen sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Katalysatorzusammensetzung.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren unter Verwendung dieser Katalysatorzusammensetzung für die Fertigung von Formkörpern beispielsweise durch Extrusion, Spritzgießen oder Thermoformen sowohl in unverstärkter als auch in faserverstärkter Form.

Die komplexkoordinative Polymerisation von Styrolmonomeren zu selektiv syndiotaktischen Styrolhomo- und -copolymeren gelingt unter Verwendung spezifischer Katalysatorsysteme auf der Basis von Metallocenen und deren Halbsandwich-Analoga.

Für die Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren mittels Katalysatorzusammensetzungen auf der Grundlage von fluorhaltigen Metallkomplexverbindungen sind verschiedene Katalysatoren bzw. Katalysatorsysteme bekannt.

Hierzu ist ein Katalysator zur Polymerisation von vinylaromatischen Monomeren bekannt, der das Reaktionsprodukt aus einem  $\eta^5$ -Cyclopentadienylkomplex des Titans und einer organisch-oxidierten Aluminiumverbindung umfaßt (EP 0 861 853). Diesem Katalysator haftet jedoch der Nachteil an, daß er bei der Massepolymerisation von Styrol zwar zu syndiotaktischen Polymerisaten führt, jedoch einerseits relativ hohe Konzentrationen an organisch-oxidierte Aluminiumverbindung, bezogen auf den  $\eta^5$ -Cyclopentadienylkomplex des Titans, erfordert und andererseits nur eine relativ kleine Ausbeute an syndiotaktischem Polystyrol liefert und somit nur eine geringe Polymerisationsaktivität, bezogen auf die eingesetzten Katalysator- und Monomermengen sowie die Polymerisationszeit, aufweist.

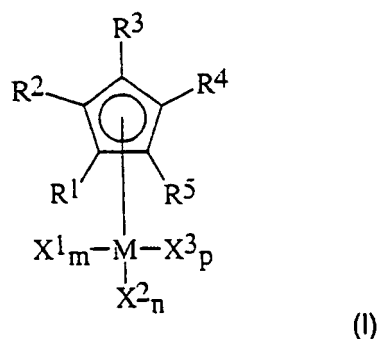
Schließlich ist ein Katalysatorsystem bekannt, das neben einer spezifischen Katalysatorkomponente eine organische Borverbindung, eine organische Aluminiumver-

bindung bzw. eine organische Zinnverbindung enthält und zur Polymerisation von Olefinen und zur Synthese von syndiotaktischem Polystyrol geeignet ist (WO 97/07141). Obwohl mit diesem Katalysatorsystem höhere Polymerisationsaktivitäten erzielt werden können, erweist es sich als nachteilig, daß unter den Bedingungen technisch relevanter Polymerisationsverfahren wie beispielsweise der Mas-sepolymerisation sehr hohe Molmassen der syndiotaktischen Polystyrole erhalten werden, die mit den für Kunststoffe üblichen Verarbeitungsverfahren und -bedingun-gen wie beispielsweise Spritzgießen oder Extrusion kaum verarbeitbar sind.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, eine Katalysatorzusammenset-zung zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren auf der Grundlage von fluorhaltigen Metallkomplexverbindungen sowie ein Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren unter Verwendung dieser Katalysatorzusammen-setzung zu entwickeln, die die genannten Nachteile nicht aufweisen und sich durch eine hohe Polymerisationsaktivität der Katalysatorzusammensetzung bei gleichzeitig vertretbarer Molmasse der syndiotaktischen Polystyrole auszeichnen.

Erfindungsgemäß enthält die Katalysatorzusammensetzung zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren auf der Grundlage von fluorhaltigen Metallkom-plexverbindungen

a) mindestens eine Metallkomplexverbindung der allgemeinen Formel (I)



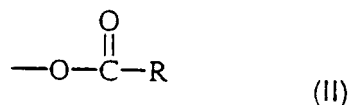
wobei

M

ein Metall der vierten Nebengruppe oder der Lanthaniden des Periodensystems der Elemente,

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$  gleich oder unterschiedlich ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Arylgruppe, eine Aralkylgruppe, eine Alkylarylgruppe, eine Arylalkenylgruppe oder eine Gruppe der Struktur  $-OR$ ,  $-NR_2$ ,  $-PR_2$ ,  $-SR$  oder  $-BR_3$  mit  $R$  gleich oder unterschiedlich analog zu  $R^1$  bis  $R^5$  mit einer Zahl der Kohlenstoffatome je Rest von 1 bis 25, wobei ein oder mehrere Reste  $R^1$  bis  $R^5$  zu einem oder mehreren Ringsystemen zusammengeschlossen sein können,

$X^1, X^2, X^3$  Wasserstoff, Chlor, eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Arylgruppe, eine Aralkylgruppe, eine Alkylarylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Aryloxygruppe mit einer Zahl der Kohlenstoffatome je Rest von 1 bis 15 und mindestens eine Gruppe der allgemeinen Formel (II)



mit

$R$  als Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Arylgruppe, Aralkylgruppe, Alkylarylgruppe, Alkoxygruppe, Aryloxygruppe mit einer Zahl der Kohlenstoffatome je Rest von 1 bis 15, wobei die Reste der Gruppen  $X^1, X^2$  und  $X^3$  gleich oder unterschiedlich sein können und mindestens eine Gruppe der Formel (II) zusätzlich mindestens ein Fluoratom anstelle eines mit einem Kohlenstoffatom verbundenen Wasserstoffatoms enthält, darstellt und  $m, n, p$  gleich 0, 1, 2 oder 3 sein können und die Summe

aus m, n und p gleich 1, 2 oder 3 ist,  
und die auch in dimerer Form vorliegen kann,

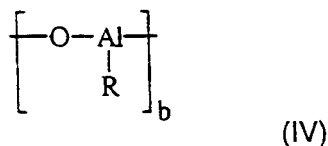
b) mindestens eine aluminiumorganische Verbindung der allgemeinen Formel (III)



mit

- R als Alkylgruppe, Cycloalkylgruppe, Arylgruppe, Alkylarylgruppe, Aralkylgruppe oder Alkenylgruppe mit einer Zahl der Kohlenstoffatome je Rest von 2 bis 12,
- Y als Wasserstoff, Halogen oder Alkoxygruppe,
- a als ganze Zahl von 1 bis 3 und

c) mindestens ein Alumoxan der verallgemeinerten Strukturformel (IV)



wobei

- R gleiche oder verschiedene Alkylgruppen, Arylgruppen, Arylalkylgruppen, Alkylarylgruppen, Alkoxygruppen oder Aryloxygruppen mit einer Zahl der Kohlenstoffatome je Rest von 1 bis 10, wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Fluoratom substituiert sein können, und
- b eine ganze Zahl von 2 bis 30 bedeutet.

Der Erfindung gemäß liegt das Molverhältnis der aluminiumorganischen Verbindungen zu den Metallkomplexverbindungen im Bereich von 0,5 bis 300 und das Molverhältnis der Alumoxane zu den Metallkomplexverbindungen beträgt 5 bis 1000.

Der Erfindung entsprechend enthält die Metallkomplexverbindung als zum Metall koordinierte  $\eta^5$ -Cyclopentadienylgruppe die Cyclopentadienylgruppe, die Pentamethylcyclopentadienylgruppe, die Indenylgruppe, die Tetrahydroindenylgruppe, die Fluorenylgruppe oder die Tetrahydrofluorenylgruppe.

Entsprechend der Erfindung enthält die Metallkomplexverbindung als zum Metall koordinierte  $\eta^5$ -Cyclopentadienylgruppe die Octahydrofluorenylgruppe.

Erfindungsgemäß enthält die Katalysatorzusammensetzung als Gruppe der allgemeinen Formel (II) der Metallkomplexverbindung die Trifluoracetatgruppe oder/und die Pentafluorbenzoatgruppe.

Der Erfindung gemäß wird als aluminiumorganische Verbindung der allgemeinen Formel (III) der Katalysatorzusammensetzung eine solche verwendet, bei der a einen Wert von 3 besitzt. Als aluminiumorganische Verbindung der allgemeinen Formel (III) kann Triisobutylaluminium Verwendung finden.

Entsprechend der Erfindung kann das Alumoxan der verallgemeinerten Strukturformel (IV) der Katalysatorzusammensetzung teilweise oder vollständig durch eine oder mehrere organische Borverbindungen substituiert sein.

Als Alumoxan der verallgemeinerten Strukturformel (IV) kann ein Methylalumoxan eingesetzt werden.

Die Herstellung der genannten Katalysatorzusammensetzung kann erfindungsgemäß durch die Umsetzung der genannten Komponenten in umgekehrter Reihenfolge stattfinden.

Gemäß der Erfindung wird die genannte Katalysatorzusammensetzung zur Herstellung von Polymeren und Copolymeren, insbesondere von syndiotaktischen Styrolpolymeren, verwendet.

Entsprechend der Erfindung können die syndiotaktischen Styrolpolymeren dadurch hergestellt werden, daß die Monomeren in Gegenwart der genannten Katalysatorzusammensetzung bei einem Molverhältnis von Monomeren zu Metallkomplexverbindungen der allgemeinen Formel (I) von 20 bis 1 000 000, vorzugsweise von 30 000 bis 800 000 und bei Temperaturen von 20 °C bis 130 °C, vorzugsweise von 40 °C bis 100 °C, polymerisiert werden.

Als Monomer zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren kann erfindungsgemäß Styrol eingesetzt werden. Weiterhin können als Monomere substituierte Styrole verwendet werden. Auch andere Vinylmonomere können als Comonomere Verwendung finden. Entsprechend können Styrol und p-Methylstyrol als Monomere eingesetzt werden.

Der Erfindung entsprechend können zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren zusätzlich bezüglich der Metallkomplexverbindungen als Donatoren wirksame Substanzen zugesetzt werden. Solche als Donatoren wirksame Substanzen sind beispielsweise Phenylsilan oder Octylsilan.

Schließlich können syndiotaktische Styrolpolymere erfindungsgemäß durch Polymerisation mit der aufgeführten Katalysatorzusammensetzung hergestellt werden.

Nachfolgend soll die Erfindung an einigen ausgewählten Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1:

Herstellung von  $\eta^5$ -Pentamethyl-cyclopentadienyltitanbis(trifluoracetat) als Dimer

Zur Herstellung von  $\eta^5$ -Pentamethyl-cyclopentadienyltitanbis(trifluoracetat) als Dimer wurde von  $\eta^5$ -1, 2, 3, 4, 5-Pentamethyl-cyclopentadienyltitantrimethoxid als Zwischenverbindung ausgegangen. Hierzu wurden 3,33 ml einer 0,5 molaren Lösung dieser Verbindung in Toluol langsam unter Rühren bei Raumtemperatur in 10 ml einer 1 molaren Lösung von Trifluoressigsäure in Toluol in einer Glovebox unter Argonatmosphäre eingebracht und weitere 20 Stunden bei diesen Bedingungen belassen. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck teilweise entfernt und das  $\eta^5$ -Pentamethyl-cyclopentadienyltitanbis(trifluoracetat) als Dimer auskristallisiert. Gleichfalls in der Glovebox wurden die Kristalle abgetrennt und mit wenig Toluol gewaschen. Sie zeigten nach dem Trocknen eine intensive bräunlich-rote Farbe.

Die Elementaranalyse des Endproduktes ergab folgende Werte:

$[(Cp^*Ti(OCOFC_3)_2)_2]$ :

Experimentell:	C: 41,8 %	H: 3,9 %	Ti: 11,5 %
Berechnet:	C: 41,0 %	H: 3,9 %	Ti: 11,7 %

Polymerisation mit dieser Metallkomplexverbindung:



Für die Polymerisation von Styrol zu einem syndiotaktischen Polymer wurde ein Katalysatorpremix als Lösung in einem 10 ml Maßkolben durch aufeinanderfolgende Zugabe von 3,73 ml einer 1,61 molaren Methylalumoxanlösung in Toluol, 3 ml einer 1,0 molaren Triisobutylaluminiumlösung in Toluol, 3,0 ml einer 0,0127 molaren Lösung von  $\eta^5$ -Pentamethyl-cyclopentadienyltitanbis(trifluoracetat) (berechnet als Monomer) in Toluol sowie der Restmenge an Toluol in einer Glovebox unter Argonatmosphäre unter Rühren hergestellt und mindestens 45 min konditioniert.

Zur Durchführung der Polymerisationen wurden Glasampullen mit eingewölbtem Boden gleichfalls in einer Glovebox unter Argonatmosphäre mit je 5 ml Styrol gefüllt sowie mit Septa und Aluminiumbördelkappen verschlossen. Die Reinigung des Styrols war zuvor durch Sauerstoffentfernung mittels Stickstoffspülung, Überleiten über eine aktivierte Aluminiumoxidsäule und Hydrierung unter Verwendung eines Palladiumkontaktes zur Entfernung des Phenylacetyls erfolgt. Nach dem Ausschleusen von Katalysatorpremix und Styrolampullen aus der Glovebox wurden letztere in einem Wasserbad bei Polymerisationstemperatur 10 min temperiert. Die Auslösung der Polymerisation erfolgte durch inerte Zugabe von 63  $\mu$ l der Premixlösung unter eingehendem Homogenisieren. Als Polymerisationstemperatur wurde 50 °C und als Polymerisationszeit 45 min gewählt. Der Abbruch der Polymerisation erfolgte nach der entsprechenden Reaktionszeit durch Zugabe von Methanol. Das entstandene Polymere wurde isoliert und im Vakuum 40 min bei 150 °C sowie 30 min bei 250 °C getrocknet. Auf der Grundlage der Auswaage wurde der Polymerisationsumsatz ermittelt. Die molaren Verhältnisse der Komponenten in der Zusammensetzung betrugen hierbei: Styrol : MAO : TIBA : Ti = 233 333 : 200 : 100 : 1,27.

Als Ergebnis wurde ein Polymerisationsumsatz von 27,9 Masseprozent ermittelt und daraus die Polymerisationsaktivität der Katalysatorzusammensetzung in kg syndiotaktischen Polystyrols, bezogen auf die Menge an Metallkomplexverbindung (als Monomer) in mol, die Menge an Styrol in mol und die Polymerisationszeit in h, zu 48500 berechnet. Die Schmelztemperatur ( $T_m$ ) wurde mittels DSC zu 268 °C und die Kristallisationstemperatur ( $T_k$ ) zu 216 °C bestimmt.

Beispiel 2: (Vergleichsbeispiel)

In diesem Beispiel wurde die gleiche Metallkomplexverbindung wie im Beispiel 1,  $\eta^5$ -Pentamethyl-cyclopentadienyltitanbis(trifluoracetat) als Dimer, eingesetzt und unter analogen Polymerisationsbedingungen wie im Beispiel 1 gearbeitet; jedoch wurde hier auf die Verwendung von Triisobutylaluminium als aluminiumorganischer Verbindung der allgemeinen Formel  $R_a Al Y_{3-a}$  verzichtet. Es wurde ein Polymerisationsumsatz von 11.9 Masseprozent bestimmt und daraus eine Polymerisationsaktivität der Katalysatorzusammensetzung von 20600 kg SPS/(mol Kat x mol St x h) bestimmt. Wie diese Polymerisationsergebnisse des erhaltenen syndiotaktischen Polystyrols im Vergleich zu denen des Beispiels 1 belegen, werden bei dieser nicht erfindungsgemäßen Vorgehensweise insbesondere wesentlich geringere Polymerisationsumsätze und damit stark reduzierte Polymerisationsaktivitäten erhalten.

Beispiel 3:

Herstellung von  $\eta^5$ -Octahydrofluorenyltitandimethoximonotrifluoracetat

Für die Darstellung von  $\eta^5$ -Octahydrofluorenyltitandimethoximonotrifluoracetat wurde  $\eta^5$ -1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-Octahydrofluorenyltitantrimethoxid als Ausgangsverbindung gewählt. In einer Glovebox unter Argonatmosphäre wurden 10 ml einer 1,0 molaren Lösung dieser Ausgangsverbindung in Toluol langsam mit 10 ml einer 1,0 molaren Lösung von Trifluoressigsäure in Toluol bei ca. 25 °C unter Rühren vereinigt und weitere 20 Stunden einer Nachreaktion überlassen. Dieses Gemisch wurde anschließend unter Rühren und bei reduziertem Druck vorsichtig eingeeengt und jeweils für mehrere Tage so belassen. Schließlich wurden unter hohem Vakuum sämtliche flüchtigen Bestandteile entfernt. Es wurde eine höherviskose Flüssigkeit von gelb-oranger Farbe erhalten.

Die Elementaranalyse des Endproduktes ergab folgende Werte:

Experimentell:	C: 52,6 %	H: 6,0 %	Ti: 12,8 %
Berechnet:	C: 51,5 %	H: 5,9 %	Ti: 12,1 %

Polymerisation mit dieser Metallkomplexverbindung:

Die Durchführung der Polymerisationen mit dieser Metallkomplexverbindung als Bestandteil der Katalysatorzusammensetzung erfolgte unter den gleichen in Beispiel 1 angegebenen Präparations-, Polymerisations- und Aufarbeitungsbedingungen, wobei jedoch eine 0,01 molare Lösung der Metallkomplexverbindung zur Bereitung des Premix verwendet wurde und demzufolge die molaren Verhältnisse der Komponenten in der Zusammensetzung Styrol : MAO : TIBA: Ti = 233 333 : 200 : 100 : 1 betrugen. Der erhaltene Umsatz und die daraus ermittelte Polymerisationsaktivität sowie die Kennwerte des syndiotaktischen Polystyrols einschließlich der mittels SEC durch Eichung an Normalpolystyrolen definierter Molmassen erhaltenen massenmittleren Molmasse  $M_w$  in g/mol und der Polydispersität als Quotienten aus massenmittlerer und zahlenmittlerer Molmasse sind in der Tabelle 1 angegeben.

#### Beispiel 4

Herstellung von  $\eta^5$ -Octahydrofluorenyltitantris(pentafluorbenzoat)

Auch für die Präparation von  $\eta^5$ -Octahydrofluorenyltitantris(pentafluorbenzoat) wurde von der Verbindung  $\eta^5$ -1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-Octahydrofluorenyltitantrimethoxid ausgegangen. 4 ml einer 0,5 molaren Lösung dieser Verbindung im Lösungsmittel Toluol wurden langsam zu 12 ml einer 0,5 molaren Lösung von Pentafluorbenzoesäure in Toluol bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre in einer Glovebox unter Rühren zugegeben und weitere 20 Stunden bei Zimmertemperatur gelagert. Im Anschluß wurde dieses Gemisch bei reduziertem Druck und unter Rühren vorsichtig eingeeengt und für mehrere Tage so belassen. Dann wurde das Produkt in der Glovebox separiert, mehrmals mit etwas Toluol aufgenommen und die flüchtigen Bestandteile jeweils unter hohem Vakuum vollständig entfernt. Das erhaltene Produkt war von dunkelrotbrauner Farbe.

Die Elementaranalyse des Endproduktes ergab folgende Werte:

Experimentell:	C: 48,5 %	H: 2,1 %	Ti: 5,9 %
Berechnet:	C: 47,8 %	H: 2,0 %	Ti: 5,6 %

Polymerisation mit dieser Metallkomplexverbindung:

Auch mit dieser Metallkomplexverbindung als Bestandteil der Katalysatorzusammensetzung wurde zur Untersuchung des Polymerisationsverhaltens wie in den in Beispiel 3 angegebenen Präparations-, Polymerisations- und Aufarbeitungsbedingungen verfahren und der Polymerisationsumsatz sowie die daraus ermittelte Polymerisationsaktivität und die Eigenschaften des syndiotaktischen Polystyrols in der Tabelle 1 dargestellt.

#### Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

In Analogie zum Beispiel 4 wurde  $\eta^5$ -Octahydrofluorenyltitantris(pentafluorbenzoat) als Metallkomplexverbindung genutzt und unter den Polymerisationsbedingungen des Beispiels 4 gearbeitet, wobei jedoch kein Triisobutylaluminium als aluminiumorganische Verbindung der allgemeinen Formel  $R_a Al Y_{3-a}$  Verwendung fand.

Das gleichfalls in der Tabelle 1 aufgeführte Polymerisationsresultat und die Eigenschaften des hergestellten syndiotaktischen Polystyrols zeigen im Vergleich zu denen des Beispiels 4, daß besonderes ein wesentlich geringerer Polymerisationsumsatz und damit eine stark reduzierte Polymerisationsaktivität die Folgen dieser nicht erfindungsgemäßen Vorgehensweise sind.

#### Beispiele 6 bis 10

Die Beispiele 6 bis 10 wurden unter Verwendung der in den Beispielen 1, 3 und 4 hergestellten Metallkomplexverbindungen mit den nach Beispiel 1 (Beispiel 8) bzw. Beispiel 3 (Beispiele 6, 7, 9 und 10) präparierten Katalysatorzusammensetzungen entsprechend den Polymerisations- und Aufarbeitungsbedingungen des Beispiels 1 (Beispiel 8) bzw. Beispiels 3 (Beispiele 6, 7, 9 und 10) erhalten. Hierbei wurde analog den in der Tabelle 2 enthaltenen Angaben mit der entsprechenden Metallkomplexverbindung bei Polymerisationstemperaturen von 50 °C bzw. 70 °C und Polymerisationszeiten von 15 min gearbeitet. Gleichzeitig gibt die Tabelle 2 eine Übersicht über Umsätze und Eigenschaften der Polymerisate und belegt somit die sehr hohen

Polymerisationsaktivitäten der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzungen sowie die hervorragenden Eigenschaften der erfindungsgemäß erzielbaren Polymerisate.

Beispiel 11 (Vergleichsbeispiel)

In diesem Beispiel wurde  $\eta^5$ -Pentamethyl-cyclopentadienyltitantrifluorid als Metallkomplexverbindung in der Katalysatorzusammensetzung verwendet und nach der Vorgehensweise des Beispiels 6 verfahren. Die Analyse des erhaltenen syndiotaktischen Polystyrols mittels SEC ergab eine massenmittlere Molmasse  $M_w$  von 1 530 000 g/mol bei einer Polydispersität als Quotient aus massenmittlerer und zahlenmittlerer Molmasse von 3,3.

Ein solches gegenüber den obigen erfindungsgemäßen Beispielen unter vergleichbaren Bedingungen erhaltenes Polymerisat weist eine so extrem hohe massenmittlere Molmasse  $M_w$  auf, die eine geeignete Verarbeitung dieser syndiotaktischen Polystyrole mit den für Kunststoffe üblichen Verarbeitungsverfahren und -bedingungen wie beispielsweise Spritzgießen oder Extrusion nicht erlaubt.

Tabelle 1 Polymerisationsergebnisse und Eigenschaften der syndiotaktischen Polystyrole der Beispiele 3 bis 5

Beispiel Nr.	Metallkomplex- verbindung	Polymeri- sationstem- peratur [°C]	Polymeri- sationszeit [min]	Umsatz [Masse-%]	Polymerisations- aktivität [kg SPS/(mol Kat x mol St x h)]x10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> [g/mol]x10 <sup>-3</sup>	Polydis- persität	T <sub>m</sub> [°C]	T <sub>k</sub> [°C]
3	[656]Ti(OMe) <sub>2</sub> - (OCOCF <sub>3</sub> )	50	45	46,3	102,2	781	2,1	270	214
4	[656]Ti(OCOCF <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	50	45	59,9	131,8	787	2,2	270	219
5	[656]Ti(OCOCF <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	50	45	2,1	4,6	-	-	-	-

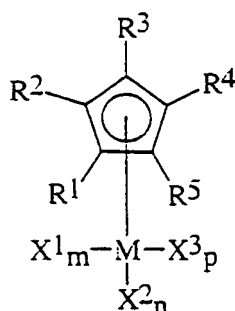
Tabelle 2 Polymerisationsergebnisse und Eigenschaften der syndiotaktischen Polystyrole der Beispiele 6 bis 10

Beispiel Nr.	Metallkomplex- verbindung	Polymeri- sationstem- peratur [°C]	Polymeri- sationszeit [min]	Umsatz [Masse-%]	Polymerisations- aktivität [kg SPS/(mol Kat x mol St x h)] x 10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> [g/mol] x 10 <sup>-3</sup>	Polydis- persität	T <sub>m</sub> [°C]	T <sub>k</sub> [°C]
6	[656]Ti(OMe) <sub>2</sub> - (OCOCF <sub>3</sub> )	50	15	12,4	82,0	1120	2,8	270	217
7	[656]Ti(OCOCF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	50	15	24,1	159,5	1220	2,5	270	217
8	(Cp*Ti(OCOCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	70	15	25,3	132,0	1250	2,5	268	214
9	[656]Ti(OMe) <sub>2</sub> - (OCOCF <sub>3</sub> )	70	15	45,2	299,5	376	2,0	270	220
10	[656]Ti(OCOCF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	70	15	55,2	365,4	396	2,2	270	222

# Patentansprüche

1. Katalysatorzusammensetzung zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren auf der Grundlage von fluorhaltigen Metallkomplexverbindungen, enthaltend

a) mindestens eine Metallkomplexverbindung der allgemeinen Formel (I)



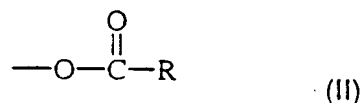
(I)

wobei

M	ein Metall der vierten Nebengruppe oder der Lanthaniden des Periodensystems der Elemente,
R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup> , R <sup>4</sup> , R <sup>5</sup>	gleich oder unterschiedlich ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Arylgruppe, eine Aralkylgruppe, eine Alkylarylgruppe, eine Arylalkenylgruppe oder eine Gruppe der Struktur -OR, -NR <sub>2</sub> , -PR <sub>2</sub> , -SR oder -BR <sub>3</sub> mit R gleich oder unterschiedlich analog zu R <sup>1</sup> bis R <sup>5</sup> mit einer Zahl der Kohlenstoffatome je Rest von 1 bis 25, wobei ein oder mehrere Reste R <sup>1</sup> bis R <sup>5</sup> zu einem oder mehreren Ringsystemen zusammengeschlossen sein können,
X <sup>1</sup> , X <sup>2</sup> , X <sup>3</sup>	Wasserstoff, Chlor, eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Arylgruppe, eine Aralkylgruppe, eine Alkylarylgruppe, eine Alkoxygruppe,



eine Aryloxygruppe mit einer Zahl der Kohlenstoffatome je Rest von 1 bis 15 und mindestens eine Gruppe der allgemeinen Formel (II)



mit

R als Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Arylgruppe, Aralkylgruppe, Alkylarylgruppe, Alkoxygruppe, Aryloxygruppe mit einer Zahl der Kohlenstoffatome je Rest von 1 bis 15, wobei die Reste der Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  gleich oder unterschiedlich sein können und mindestens eine Gruppe der Formel (II) zusätzlich mindestens ein Fluoratom anstelle eines mit einem Kohlenstoffatom verbundenen Wasserstoffatoms enthält, darstellt und

m, n, p gleich 0, 1, 2 oder 3 sein können und die Summe aus m, n und p gleich 1, 2 oder 3 ist,

und die auch in dimerer Form vorliegen kann,

b) mindestens eine aluminiumorganische Verbindung der allgemeinen Formel (III)



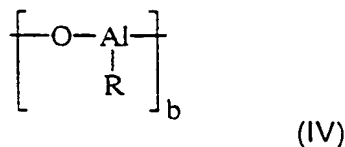
mit

R als Alkylgruppe, Cycloalkylgruppe, Arylgruppe, Alkylarylgruppe, Aralkylgruppe oder Alkenylgruppe mit einer Zahl der Kohlenstoffatome je Rest von 2 bis 12,

Y als Wasserstoff, Halogen oder Alkoxygruppe,

a als ganze Zahl von 1 bis 3 und

c) mindestens ein Alumoxan der verallgemeinerten Strukturformel (IV)



wobei

- R gleiche oder verschiedene Alkylgruppen, Arylgruppen, Arylalkylgruppen, Alkylarylgruppen, Alkoxygruppen oder Aryloxygruppen mit einer Zahl der Kohlenstoffatome je Rest von 1 bis 10, wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Fluoratom substituiert sein können, und
- b eine ganze Zahl von 2 bis 30 bedeutet.

2. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis der aluminiumorganischen Verbindungen zu den Metallkomplexverbindungen im Bereich von 0,5 bis 300 liegt.
3. Katalysatorzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis der Alumoxane zu den Metallkomplexverbindungen 5 bis 1000 beträgt.
4. Katalysatorzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend als zum Metall koordinierte  $\eta^5$ -Cyclopentadienylgruppe der Metallkomplexverbindung die Cyclopentadienylgruppe, die Pentamethylcyclopentadienylgruppe, die Indenylgruppe, die Tetrahydroindenylgruppe, die Fluorenylgruppe oder die Tetrahydrofluorenylgruppe.
5. Katalysatorzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend als zum Metall koordinierte  $\eta^5$ -Cyclopentadienylgruppe der Metallkomplexverbindung die Octahydrofluorenylgruppe.

6. Katalysatorzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 5, enthaltend als Gruppe der allgemeinen Formel (II) der Metallkomplexverbindung die Trifluoracetatgruppe.
7. Katalysatorzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 5, enthaltend als Gruppe der allgemeinen Formel (II) der Metallkomplexverbindung die Pentafluorbenzoatgruppe.
8. Katalysatorzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als aluminiumorganische Verbindung der allgemeinen Formel (III) eine solche verwendet wird, bei der a einen Wert von 3 besitzt.
9. Katalysatorzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als aluminiumorganische Verbindung der allgemeinen Formel (III) Triisobutylaluminium Verwendung findet.
10. Katalysatorzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Alumoxan der verallgemeinerten Strukturformel (IV) teilweise oder vollständig durch eine oder mehrere organische Borverbindungen substituiert ist.
11. Katalysatorzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Alumoxan der verallgemeinerten Strukturformel (IV) ein Methylalumoxan eingesetzt wird.
12. Verfahren zur Herstellung der in Anspruch 1 genannten Katalysatorzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der in Anspruch 1 genannten Komponenten in umgekehrter Reihenfolge stattfindet.
13. Verwendung der in Anspruch 1 genannten Katalysatorzusammensetzung zur Herstellung von Polymeren und Copolymeren, insbesondere von syndiotaktischen Styrolpolymeren.

14. Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren in Gegenwart der in Anspruch 1 genannten Katalysatorzusammensetzung bei einem Molverhältnis von Monomeren zu Metallkomplexverbindungen der allgemeinen Formel (I) von 20 bis 1 000 000, vorzugsweise von 30 000 bis 800 000 und bei Temperaturen von 20 °C bis 130 °C, vorzugsweise von 40 °C bis 100 °C, polymerisiert werden.
15. Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomer Styrol eingesetzt wird.
16. Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren nach den Ansprüchen 14 und 15, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere substituierte Styrole verwendet werden.
17. Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren nach den Ansprüchen 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß andere Vinylmonomere als Comonomere Verwendung finden.
18. Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren nach den Ansprüchen 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß Styrol und p-Methylstyrol als Monomere eingesetzt werden.
19. Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren nach den Ansprüchen 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich bezüglich der Metallkomplexverbindungen als Donatoren wirksame Substanzen zugesetzt werden.
20. Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren nach den Ansprüchen 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß als Donatoren wirksame Substanzen Phenylsilan oder Octylsilan zugesetzt werden.

21. Syndiotaktische Styrolpolymere, hergestellt durch Polymerisation mit der in Anspruch 1 aufgeführten Katalysatorzusammensetzung.



100

100

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



10/018536

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
11. Januar 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/02447 A3

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 12/04,  
4/642, 4/646, 4/52

Jürgen [DE/DE]; Wilhelm-von-Klewitz-Str. 7, D-06132  
Halle (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/01775

(74) Anwalt: BUNA SOW LEUNA OLEFINVERBUND  
GMBH; Postfach 1163, D-06201 Merseburg (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
31. Mai 2000 (31.05.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (national): CA, CN, IN, JP, KR,  
MX, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 30 706.7 2. Juli 1999 (02.07.1999) DE

Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): BUNA SOW LEUNA OLEFINVERBUND GMBH  
[DE/DE]; D-06258 Schkopau (DE).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts: 6. Juni 2002

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHELLENBERG,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

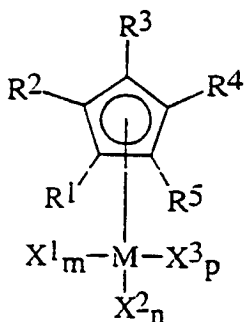
RECEIVED

JUL 8 2002

TC 1700

(54) Title: CATALYST COMPOSITION AND METHOD FOR THE PRODUCTION OF SYNDIOTACTIC STYROLE POLY-  
MERS

(54) Bezeichnung: KATALYSATORZUSAMMENSETZUNG UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SYNDIOTAK-  
TISCHEN STYROLPOLYMEREN

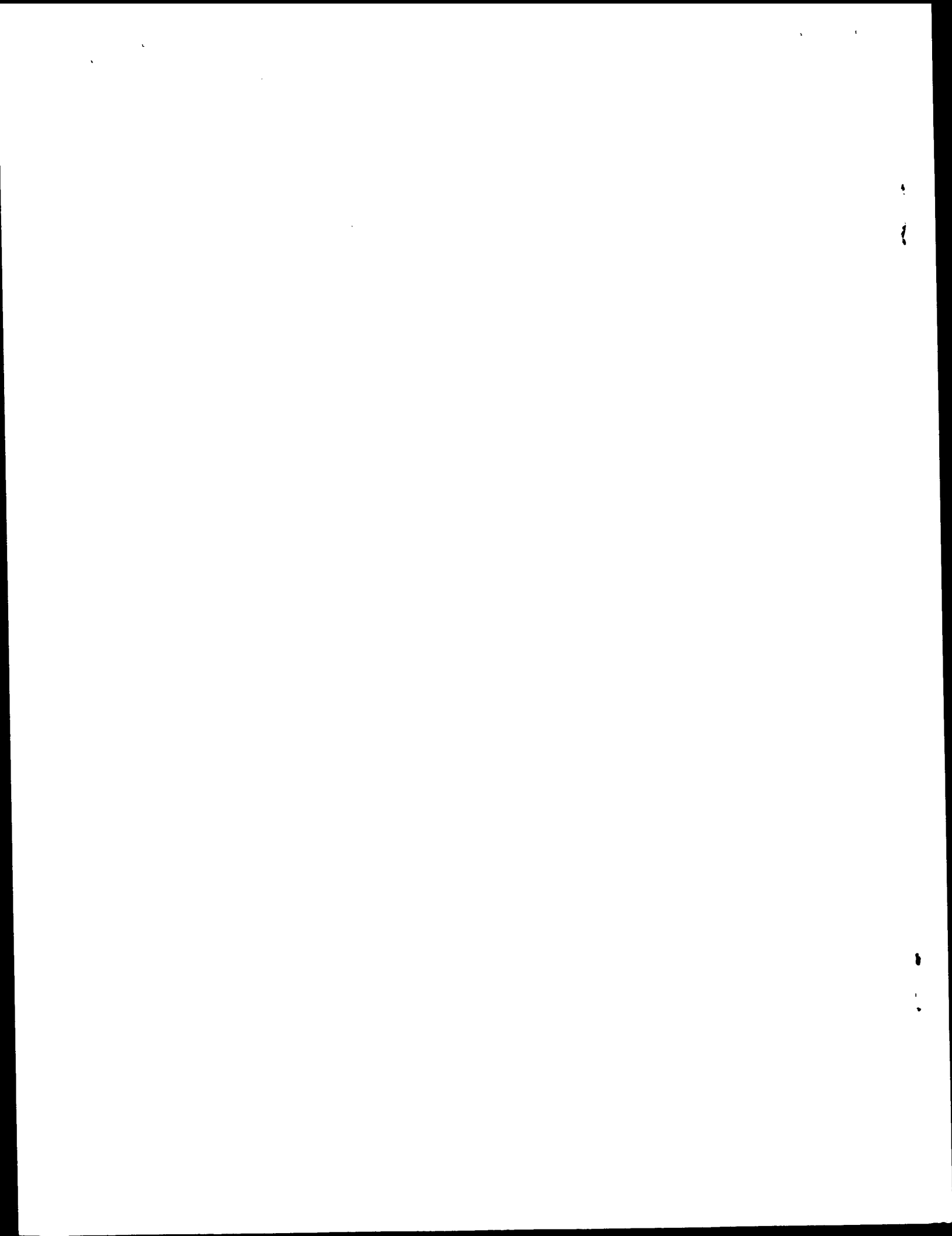


(1)

(57) Abstract: The invention relates to a catalyst composition for the production of syndio-  
tactic styrole polymers based on fluorine-containing metal complex compounds, a method for  
the production of said catalyst composition and to a method for the production of syndiotactic  
styrole polymers using said catalyst for molded bodies, for instance, by extrusion, injection  
molding or thermoforming, in non-reinforced and fiber-reinforced form. According to the in-  
vention, the catalyst composition for the production of syndiotactic styrole polymers based on  
fluorine-containing metal complex compounds contains: a) at least one metal complex com-  
position of general formula (I); b) at least one aluminum organic compound and c) at least one  
alumoxane.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Katalysatorzusammensetzung zur  
Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren auf der Grundlage von fluorhaltigen Me-  
tallkomplexverbindungen, ein Verfahren zur Herstellung dieser Katalysatorzusammensetzung,  
sowie ein Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren unter Verwendung dieser Katalysatorzusammensetzung  
für die Fertigung von Formkörpern beispielsweise durch Extrusion, Spritzgießen oder Thermoformen sowohl in unverstärkter als  
auch in faserverstärkter Form. Erfindungsgemäss enthält die Katalysatorzusammensetzung zur Herstellung von syndiotaktischen  
Styrolpolymeren auf der Grundlage von fluorhaltigen Metallkomplexverbindungen a) mindestens eine Metallkomplexverbindung  
der allgemeinen Formel (I) und b) mindestens eine aluminiumorganische Verbindung und c) mindestens ein Alumoxan.

WO 01/02447 A3





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/DE 00/01775

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F12/04 C08F4/642 C08F4/646 C08F4/52  
International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 07141 A (HOECHST AG ;KAMINSKY WALTER (DE); LENK STEPHAN (DE); SCHOLZ VOLKER) 27. February 1997 (1997.02.27) cited in the application Claims 1,3,4,6-13 Example 1 Page 3, line 4-6 Page 11, line 10-31	1-4,6,7, 10,11, 13-18,21
X	EP 0 867 454 A (IDEMITSU KOSAN CO) 30.September 1998 (1998-09-30) Claims 1,5,9 Example 4 ---/---	1,4,7, 11,13, 15-17,21

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
3. October 2000

Date of mailing of the international search report  
12/10/2000

Name and mailing address of the

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/DE 00/01775

## C. (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 36004 A (GREVE HEINZ HERMANN ; ENGEHAUSEN RUEDIGER (DE); SCHOLZ VOLKER (DE) 20. August 1998 (1998-08-20) Claims 1,2,5,6	1,4,10, 11
A	-- EP 0 776 908 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 4. June 1997 (1997-06-04) Claims 1-12	1-21
A	-- EP 0 675 139 A (IDEMITSU KOSAN CO) 4. October 1995 (1995-10-04) Claims 1-10  -----	1-21

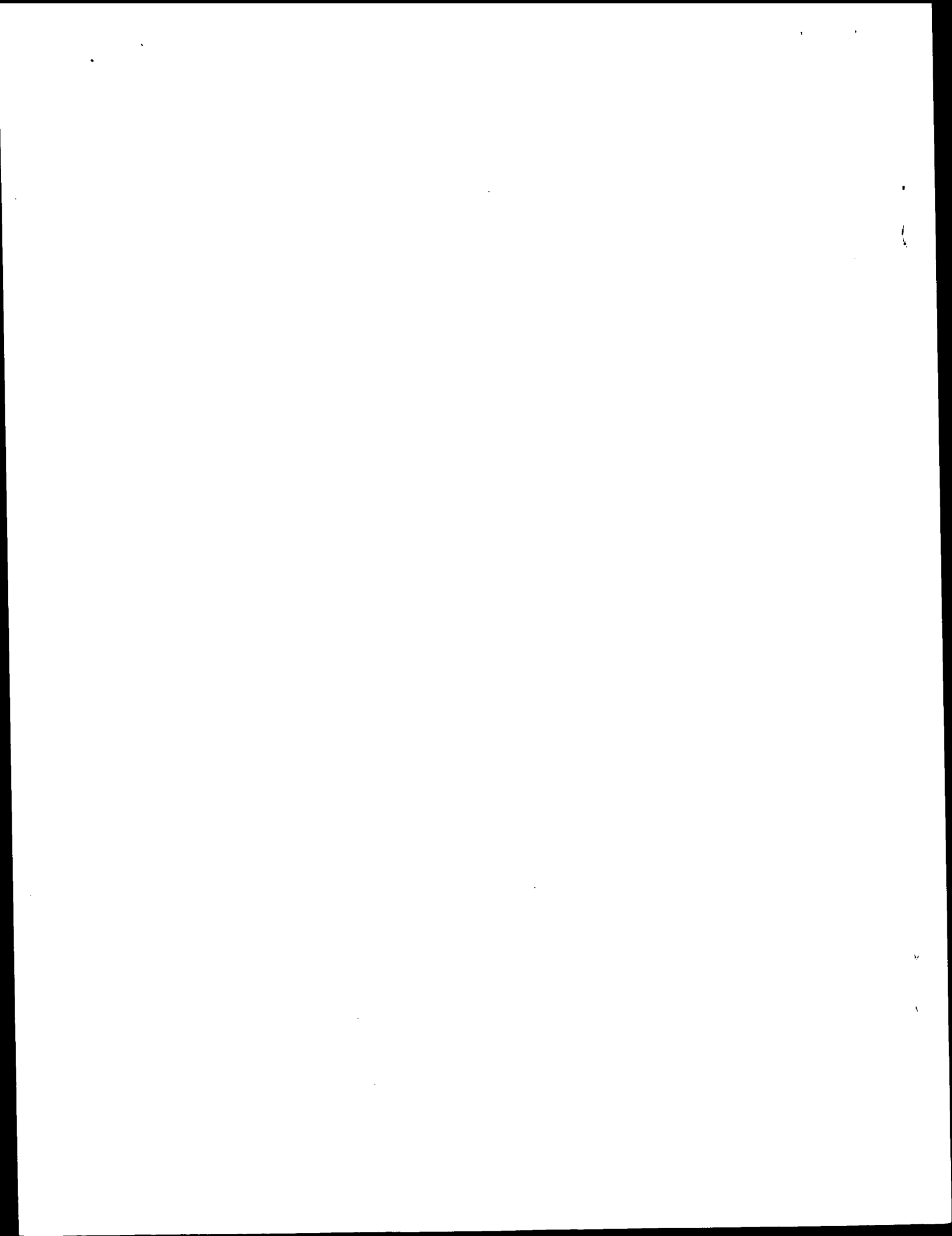
# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/DE 00/01775

Patent document Cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9707141 A	27-02-1997	EP 0857179 A	12-08-1998
EP 0867454 A	30-09-1998	US 6075102 A	13-06-2000
		WO 9721738 A	19-06-1997
WO 9836004 A	20-08-1998	DE 19706027 A	20-08-1998
		DE 19706026 A	20-08-1998
		DE 19706025 A	20-08-1998
		AU 6495998 A	08-09-1998
		EP 0960144 A	01-12-1999
EP 0776908 A	04-06-1997	US 5756416 A	26-05-1998
		AU 713389 B	02-12-1999
		AU 7401596 A	05-06-1997
		BR 9605727 A	25-08-1998
		CA 2191381 A	29-05-1997
		JP 9309909 A	02-12-1997
		US 6028151 A	22-02-2000
EP 0675139 A	04-10-1995	DE 69505293 D	19-11-1998
		DE 69505293 T	11-03-1999
		JP 7316215 A	05-12-1995
		US 5596055 A	21-01-1997



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/01775

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F12/04 C08F4/642 C08F4/646 C08F4/52

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 07141 A (HOECHST AG ;KAMINSKY WALTER (DE); LENK STEPHAN (DE); SCHOLZ VOLKER) 27. Februar 1997 (1997-02-27) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,3,4,6-13 Beispiel 1 Seite 3, Zeile 4-6 Seite 11, Zeile 10-31 ---	1-4,6,7, 10,11, 13-18,21
X	EP 0 867 454 A (IDEMITSU KOSAN CO) 30. September 1998 (1998-09-30)  Ansprüche 1,5,9 Beispiel 4 --- -/-	1,4,7, 11,13, 15-17,21

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Oktober 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rose, E

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 36004 A (GREVE HEINZ HERMANN ; ENGEHAUSEN RUEDIGER (DE); SCHOLZ VOLKER (DE);) 20. August 1998 (1998-08-20) Ansprüche 1,2,5,6 ---	1,4,10, 11
A	EP 0 776 908 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 4. Juni 1997 (1997-06-04) Ansprüche 1-12 ---	1-21
A	EP 0 675 139 A (IDEMITSU KOSAN CO) 4. Oktober 1995 (1995-10-04) Ansprüche 1-10 -----	1-21

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/01775

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9707141	A	27-02-1997	EP	0857179 A	12-08-1998
EP 0867454	A	30-09-1998	US	6075102 A	13-06-2000
			WO	9721738 A	19-06-1997
WO 9836004	A	20-08-1998	DE	19706027 A	20-08-1998
			DE	19706026 A	20-08-1998
			DE	19706025 A	20-08-1998
			AU	6495998 A	08-09-1998
			EP	0960144 A	01-12-1999
EP 0776908	A	04-06-1997	US	5756416 A	26-05-1998
			AU	713389 B	02-12-1999
			AU	7401596 A	05-06-1997
			BR	9605727 A	25-08-1998
			CA	2191381 A	29-05-1997
			JP	9309909 A	02-12-1997
			US	6028151 A	22-02-2000
EP 0675139	A	04-10-1995	DE	69505293 D	19-11-1998
			DE	69505293 T	11-03-1999
			JP	7316215 A	05-12-1995
			US	5596055 A	21-01-1997

100

100

100

100